

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-084654

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl. G03F 7/038
 B41N 1/14
 G03F 7/00
 G03F 7/004
 G03F 7/004
 G03F 7/004
 G03F 7/023

(21)Application number : 09-235819

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1997

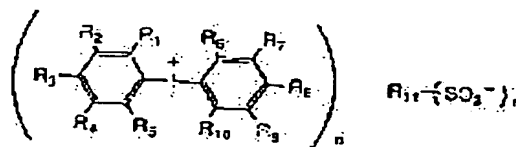
(72)Inventor : OSHIMA YASUHIITO
 KOBAYASHI FUMIKAZU

(54) NEGATIVE TYPE IMAGE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a direct plate making process from digital data from a computer, etc., and to ensure high sensitivity and superior stability in storage by incorporating a specified iodonium sulfonate having at least one nitro group and a high molecular compd. having alkali-soluble groups.

SOLUTION: The image recording material contains an iodonium sulfonate having at least one nitro group represented by the formula, a high molecular compd. having alkali-soluble groups, a crosslinking agent which causes crosslinking under an acid and an IR absorber. In the formula, R1-R10, are individually H, nitro, halogen, alkoxy which may have a substituent, -NR12R13, -NR12COR13, -SO2R12, -SiR12R13R14, etc., (R12-R14 are individually H or a hydrocarbon which may have a substituent) or a hydrocarbon which may have a substituent, at least one of R1-R10, is nitro, R11 is an n-valent hydrocarbon which may have a substituent and n is a positive integer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-84654

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

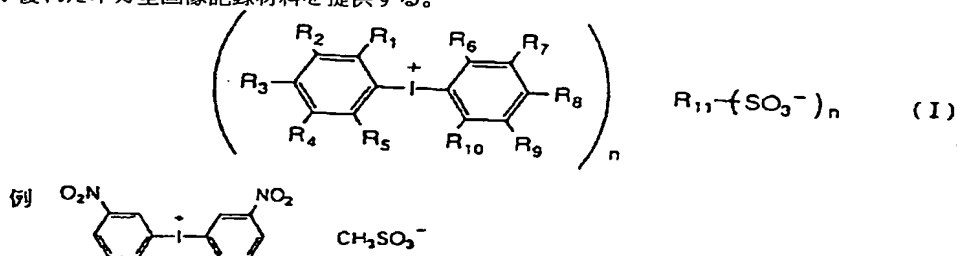
(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/038		G 0 3 F 7/038
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3
7/004	5 0 1	7/004 5 0 1
	5 0 3	5 0 3 Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-235819	(71) 出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月1日	(72) 発明者 大島 康仁 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者 小林 史和 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ネガ型画像記録材料

(57) 【要約】 (修正有)

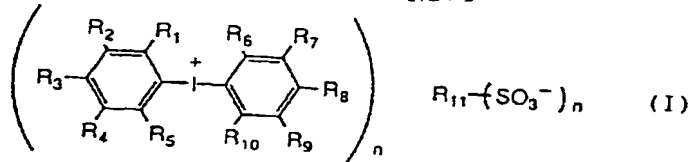
【課題】 赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに、感度が高く、保存時の安定性に優れ、露光後の加熱処理条件の許容性が優れたネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) で表される少なくとも1つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩、(B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物、(C) 酸により架橋する架橋剤、(D) 赤外線吸収剤よりなるネガ型画像記録材料である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (A) ～ (D) よりなるネガ型画像記録材料



〔式中 R₁ ～ R₁₀ は水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-NR₁₂R₁₃、-NR₁₂COR₁₃、-COR₁₂、-COOR₁₂、-CONR₁₂R₁₃、-SO₂R₁₂、-SO₃R₁₂、-OCO R₁₂、-OSO₂R₁₂、-SiR₁₂R₁₃R₁₄ (R₁₂、R₁₃ および R₁₄ は水素原子、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。ただし、R₁ ～ R₁₀ のうち少なくとも 1 つはニトロ基である。R₁₁ は置換基を有していてもよい n 価の炭化水素基を表す。n は正の整数を示す。〕

(B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物

(C) 酸により架橋する架橋剤

(D) 赤外線吸収剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平版印刷用版材として使用できるネガ型画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用い直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用版材に関する。

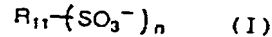
【0002】

【従来の技術】 従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、(1) 電子写真法によるもの、(2) 青色または緑色を発光するレーザを用い露光する光重合系によるもの、(3) 塩を感光性樹脂上に積層したもの、(4) 銀塩拡散転写法によるもの等が提案されている。しかしながら (1) の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。(2) の光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感度な版材であるため、明室での取扱いが難しくなる。(3)、(4) の方法では銀塩を使用するため現像等の処理が煩雑になり、さらに当然ながら処理廃液中に銀が含まれる欠点がある。

【0003】 一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長 760nm から 1200nm の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できる。また、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用である。しかし、実用上有

(A) 下記一般式 (I) で表される少なくとも 1 つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩

【化 1】



用な多くの感光性記録材料は、感光波長が 760nm 以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【0004】 このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料としては、特開平 7-20629 号に記載されている、オニウム塩、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、及び赤外線吸収剤より成る記録材料がある。また、特開平 7-271029 号には、ハロゲン化アルキルで置換された s-トリアジン、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、及び赤外線吸収剤より成る記録材料が記載されている。しかしながら、これらの画像記録材料を用いた版材では、多くは未だ実用の感度に達していず、また、達していても高温高湿条件下で保存した後、感度が変動しやすいという問題があった。

【0005】 さらに、特開昭 60-175046 号公報には、オニウム塩とアルカリ可溶性ノボラック樹脂および/またはレゾールフェノール樹脂とからなる記録材料が記載されているが、ネガ型の記録材料として用いるためには、露光により画像形成した後、さらに、加熱、全面露光というプロセスが必要であり、プロセスが煩雑化するという不都合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに、感度が高く、保存時の安定性に優れたネガ型画像記録材料を提供することである。

【0007】

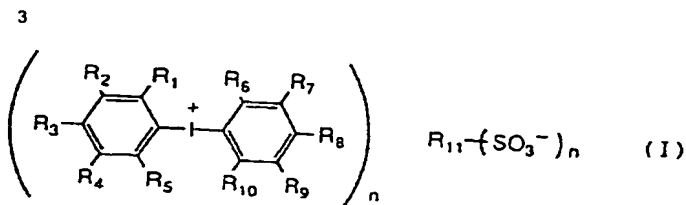
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、種々検討した結果、支持体上に、下記に示される (A) から (D) よりなるネガ型画像記録材料を用いることにより、感度が高く、保存安定性に優れたネガ型画像記録材料が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0008】 本発明は、下記 (A) ～ (D) よりなるネガ型画像記録材料である。

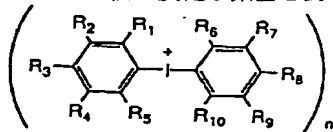
(A) 下記一般式 (I) で表される少なくとも 1 つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩

【0009】

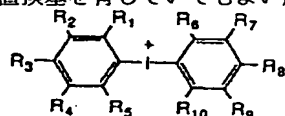
【化 2】



【0010】〔式中 $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-NR_{12}R_{13}$ 、 $-NR_{12}COR_{13}$ 、 $-COR_{12}$ 、 $-COOR_{12}$ 、 $-CONR_{12}R_{13}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 、 $-SOR_{12}$ 、 $-OCOR_{12}$ 、 $-OSO_2R_{12}$ 、 $-SiR_{12}R_{13}R_{14}$ (R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は水素原子、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。ただし、 $R_1 \sim R_{10}$ のうち少なくとも1つはニトロ基である。 R_{11} は置換基を有していてもよい n 価の炭化水素基を表



【0012】〔式中 $R_1 \sim R_{10}$ は一般式(I)におけると同義であり、 $R_{15} \sim R_{24}$ は水素原子、 $-SO_3^-$ 、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-NR_{12}R_{13}$ 、 $-NR_{12}COR_{13}$ 、 $-COR_{12}$ 、 $-COOR_{12}$ 、 $-CONR_{12}R_{13}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 、 $-SOR_{12}$ 、 $-OCOR_{12}$ 、 $-OSO_2R_{12}$ 、 $-SiR_{12}R_{13}R_{14}$ (R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は一般式(I)におけると同義である。)、あるいは置換基を有していてもよい炭



【0014】〔式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は一般式(I)におけると同義であり、 R_{25} は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。〕

本発明のネガ型画像記録材料においては、前記(B)のアルカリ可溶性基を有する高分子化合物が、ポリヒドロキシスチレン樹脂、あるいはアルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体またはウレタン系共重合体であることが好ましい。

【0015】本発明のネガ型画像記録材料においては、照射された赤外線レーザー等のエネルギーが(D)赤外線吸収剤によって熱に変換され、(A)一般式(I)で表される少なくとも1つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩がその熱により分解してスルホン酸が発生する。このスルホン酸が、(C)酸により架橋する架橋剤と(B)アルカリ可溶性基を有する高分子化合物、即ち、側鎖に成分(C)と反応しうる置換基を持つ

す。 n は正の整数を示す。〕

(B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物

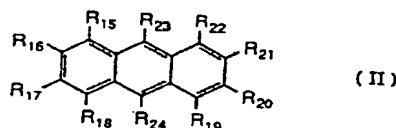
(C) 酸により架橋する架橋剤

(D) 赤外線吸収剤

10 本発明のネガ型画像記録材料においては、前記(A)の少なくとも1つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩が、一般式(II)で表される化合物であることがより好ましい。

【0011】

【化3】

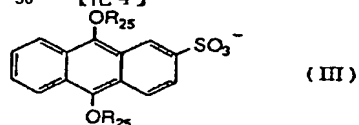


化水素基を示す。ただし、 $R_{15} \sim R_{24}$ のうち、 n 個は $-SO_3^-$ である。 n は一般式(I)におけると同義である。〕

本発明のネガ型画像記録材料においては、前記(A)の少なくとも1つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩が、一般式(III)で表される化合物であることがさらに好ましい。

【0013】

【化4】



特定樹脂との架橋反応を促進することにより画像記録即ち記録材料の製版が行われるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明する。すなわち本発明は、支持体上に、下記(A)から(D)よりなるネガ型画像記録材料に関するものである。

(A) 上記一般式(I)で表される少なくとも1つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩

(B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物

(C) 酸により架橋する架橋剤

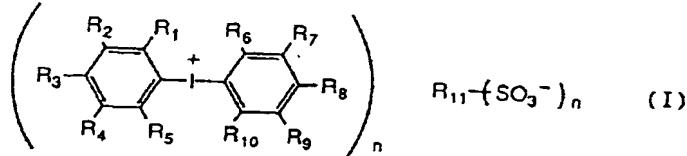
(D) 赤外線吸収剤

次に、個々について詳細に説明をする。

【0017】〔(A)下記一般式(I)で表される少なくとも1つのニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩〕本発明において使用される一般式(I)で表される少なくとも1つのニトロ基を有するヨードニウムのス

ルホン酸塩（以下、「ニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩」または「酸発生剤」という。）は、下記

の一般式（I）で表される化合物である。



【0019】〔式中R₁～R₁₀は水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{NR}_{12}\text{COR}_{13}$ 、 $-\text{COR}_{12}$ 、 $-\text{COOR}_{12}$ 、 $-\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ 、 $-\text{OCOR}_{12}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}_{12}$ 、 $-\text{SiR}_{12}\text{R}_{13}\text{R}_{14}$ （R₁₂、R₁₃およびR₁₄は水素原子、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。））、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。ただし、R₁～R₁₀のうち少なくとも1つはニトロ基である。R₁₁は置換基を有していてもよいn個の炭化水素基を表す。nは正の整数を示す。〕

【0020】上記一般式（I）においてR₁～R₁₀は水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{NR}_{12}\text{COR}_{13}$ 、 $-\text{COR}_{12}$ 、 $-\text{COOR}_{12}$ 、 $-\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ 、 $-\text{OCOR}_{12}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}_{12}$ 、 $-\text{SiR}_{12}\text{R}_{13}\text{R}_{14}$ （R₁₂、R₁₃およびR₁₄は水素原子、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。））、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

【0021】ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0022】置換基を有していてもよいアルコキシ基の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-アミルオキシ基、i-アミルオキシ基、t-アミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、トリフルオロメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基、フルオロフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、ヨードフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、ドデシルフェニルオキシ基等の炭素数1～20個のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基が挙げられる。

【0023】 $-\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{NR}_{12}\text{COR}_{13}$ 、 $-\text{COR}_{12}$ 、 $-\text{COOR}_{12}$ 、 $-\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ 、 $-\text{OCOR}_{12}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}_{12}$ 、 $-\text{SiR}_{12}\text{R}_{13}\text{R}_{14}$ においてR₁₂、R₁₃およびR₁₄は水

【0018】

【化5】

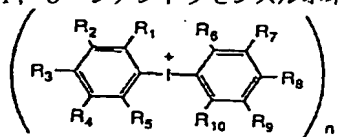
素原子、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。ここで、置換基を有していてもよい炭化水素基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、アリル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数1～20個のアルキル基、炭素数3～8個のシクロアルキル基、炭素数6～30個のアリール基が挙げられる。

【0024】置換基を有していてもよい炭化水素基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、アリル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数1～20個のアルキル基、炭素数3～15個のシクロアルキル基、炭素数6～30個のアリール基が挙げられる。また、R₁とR₆が互いに炭化水素基、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等で連結してもよい。

【0025】R₁～R₁₀としては、安定性の点で、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{OCOR}_{12}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}_{12}$ 、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基がより好ましい。

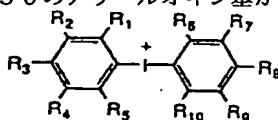
【0026】R₁₁-(SO₃⁻)_nは、有機スルホネートであり、ヨードニウムイオンの対イオンである。R₁₁は置換基を有していてもよいn個の炭化水素基を表す。R₁₁-(SO₃⁻)_nで表される有機スルホネートの好ましい具体例としては、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、2-プロモエタンスルホネート、3-アミノ-1-プロパンスルホネート、ブタンスルホネート、デカンスルホネート、10-カンファースルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、3-ニトロベンゼンスルホネート、4-エチルベンゼンスルホネート、1-ナフタレンスルホネート

ト、2-ナフタレンスルホネート、1, 5-ナフタレンジスルホネート、2, 6-ナフタレンジスルホネート、3, 6-ジヒドロキシナフタレン2, 7-ジスルホネート、アントラキノ-2-スルホネート、9-アントラセンスルホネート、3-メチル-9-アントラセンスルホネート、9-シアノ-2-スルホネート、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、9, 10-ジフェニルアントラセン-2-スルホネート、9, 10-ジヒドロキシ-1, 5-ジアントラセンスルホネ



【0029】〔式中 $R_1 \sim R_{10}$ は一般式(I)におけると同義であり、 $R_{15} \sim R_{24}$ は水素原子、 $-\text{SO}_3^-$ 、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{NR}_{12} \text{R}_{13}$ 、 $-\text{NR}_{12} \text{COR}_{13}$ 、 $-\text{COR}_{12}$ 、 $-\text{COOR}_{12}$ 、 $-\text{CONR}_{12} \text{R}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2 \text{R}_{12}$ 、 $-\text{SO}_3 \text{R}_{12}$ 、 $-\text{OCOR}_{12}$ 、 $-\text{OSO}_2 \text{R}_{12}$ 、 $-\text{SiR}_{12} \text{R}_{13} \text{R}_{14}$ (R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は一般式(I)におけると同義である。)、あるいは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。ただし、 $R_{15} \sim R_{24}$ のうち、 n 個は $-\text{SO}_3^-$ である。 n は一般式(I)におけると同義である。〕

【0030】置換基を有していてもよいアルコキシ基の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -アミルオキシ基、 i -アミルオキシ基、 t -アミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、トリフルオロメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基、フルオロフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、ヨードフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、ドデシルフェニルオキシ基等の炭素数1~20個のアルコキシ基、炭素数6~30のアリールオキシ基が挙



【0034】〔式中 $R_1 \sim R_{10}$ は一般式(I)におけると同義であり、 R_{25} は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。〕

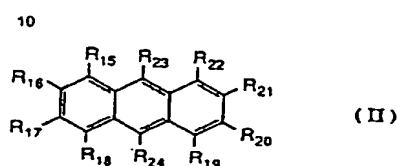
置換基を有していてもよい炭化水素基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、アリル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -アミル基、 i -アミル基、 t -アミ

ート、3-ピリジンスルホネート等の炭素数1~30の1~8価の非環式脂肪族スルホネート、環式脂肪族スルホネート、芳香族スルホネート、複素環式スルホネートが挙げられる。

【0027】 R_{11} としては、感度の点で、芳香族スルホネートが好ましく、下記一般式(II)で表される、アントラセン骨格を有するものがより好ましい。

【0028】

【化6】



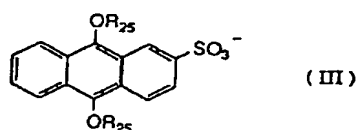
げられる。

【0031】置換基を有していてもよい炭化水素基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、アリル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -アミル基、 i -アミル基、 t -アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数1~20個のアルキル基、炭素数3~15個のシクロアルキル基、炭素数6~30個のアリール基が挙げられる。また、隣り合う置換基同士が連結して環を形成してもよい。

【0032】 n は $-\text{SO}_3^-$ の数を表し、1~8の正の整数であり、感度の点で、 $n=1$ が好ましい。 $R_{15} \sim R_{24}$ のうち、合成の容易さから、 R_{23} と R_{24} とはアルコキシ基が好ましく、他の置換基は水素原子が好ましい。また、 R_{16} または R_{21} は $-\text{SO}_3^-$ であることが好ましい。すなわち、下記一般式(III)で表される、9, 10-ジアルコキシアントラセン-2-スルホネートが好ましい。

【0033】

【化7】



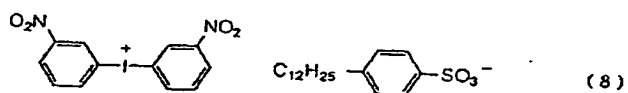
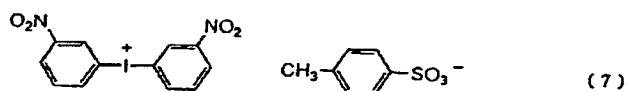
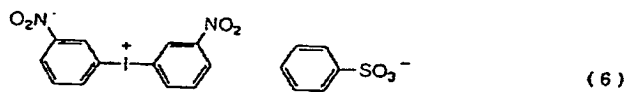
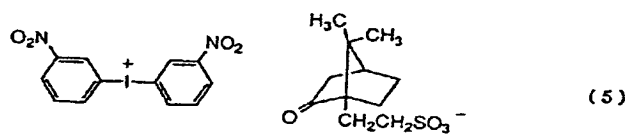
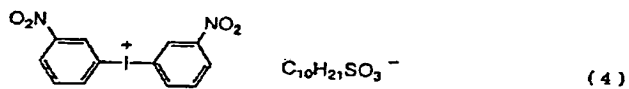
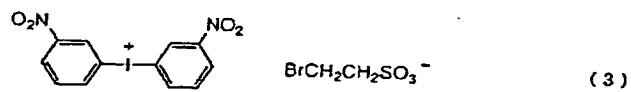
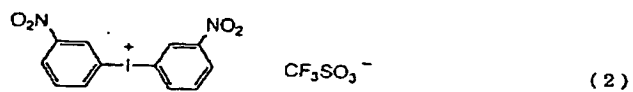
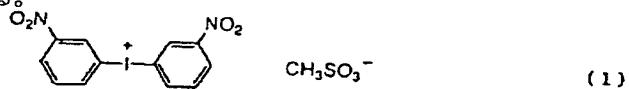
ル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数1~20個のアルキル基、炭素数3~15個のシクロアルキル基、炭素数6~30個のアリール基が

挙げられる。

【0036】

【0035】一般式(1)で表される化合物のうち、特に好ましいものを以下に挙げる。

【化8】

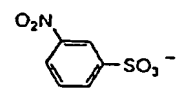
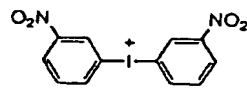


【0037】

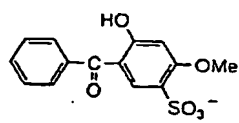
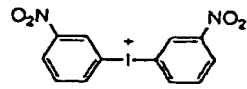
【化9】

11

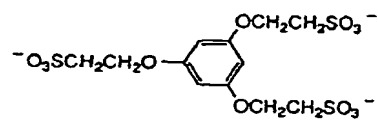
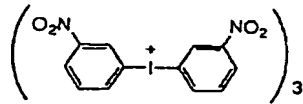
12



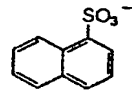
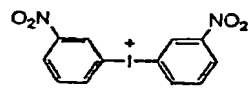
(9)



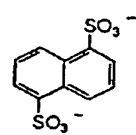
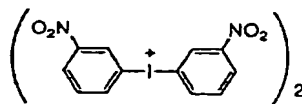
(10)



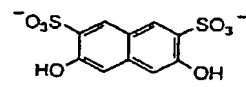
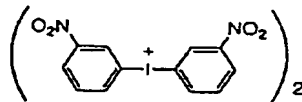
(11)



(12)



(13)



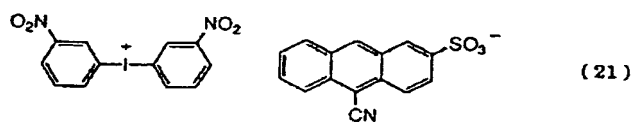
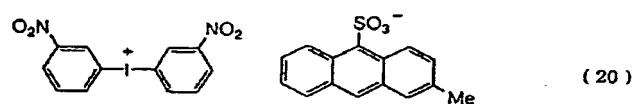
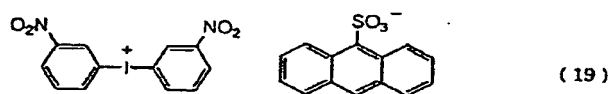
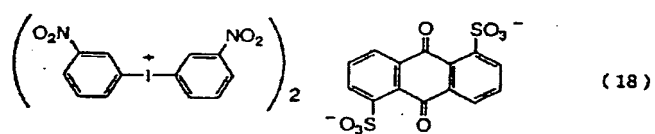
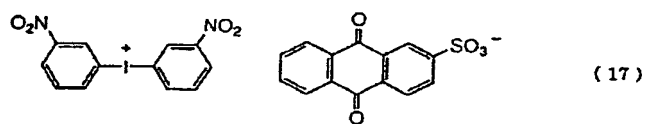
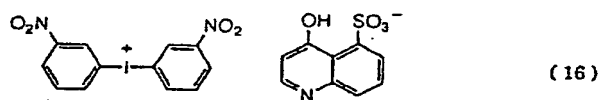
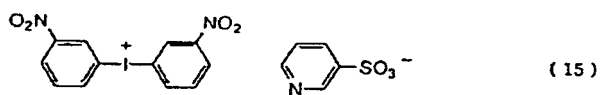
(14)

【0038】

【化10】

13

14



【 0 0 3 9 】

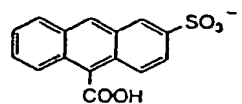
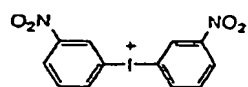
【 化 1 1 】

30

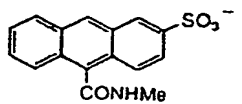
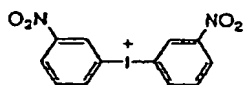
40

50

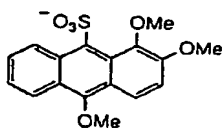
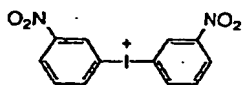
15



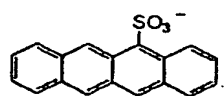
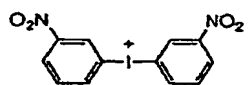
(22)



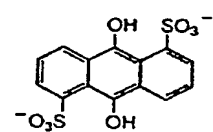
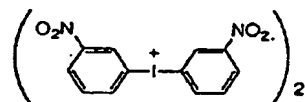
(23)



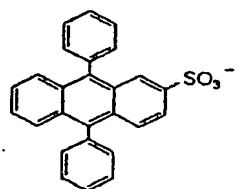
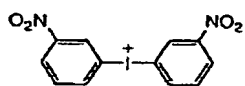
(24)



(25)



(26)



(27)

【化 1 2】

【 0 0 4 0 】

30

40

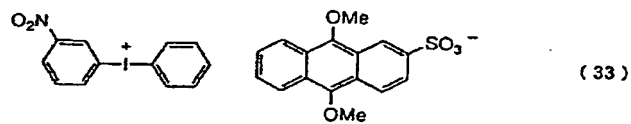
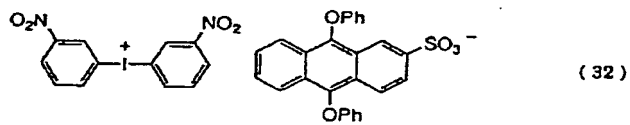
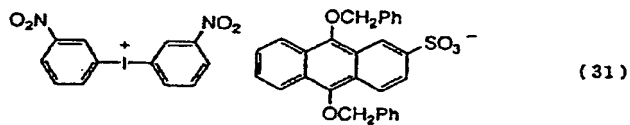
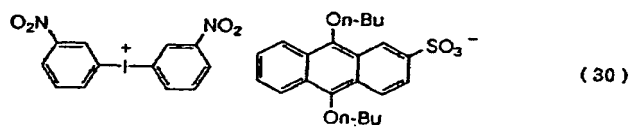
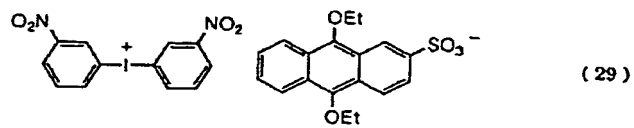
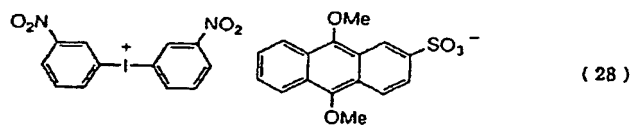
50

(10)

特開平 1 1 - 8 4 6 5 4

17

18



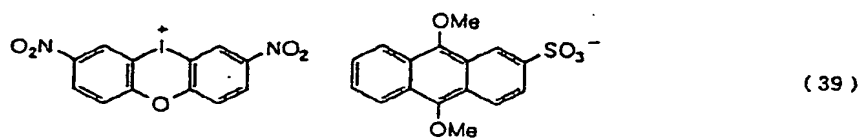
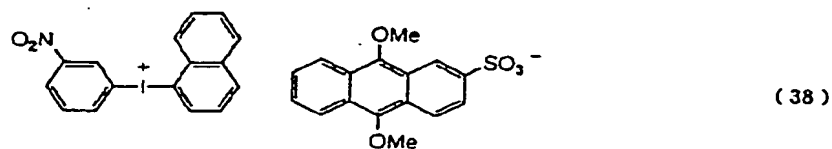
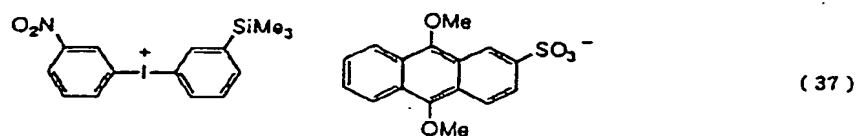
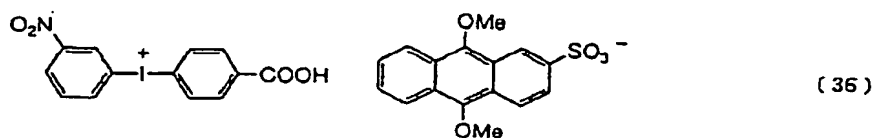
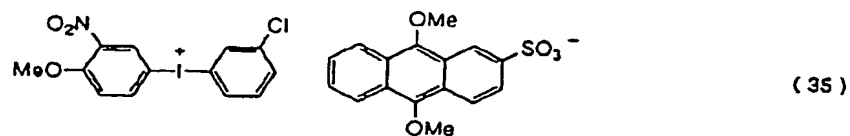
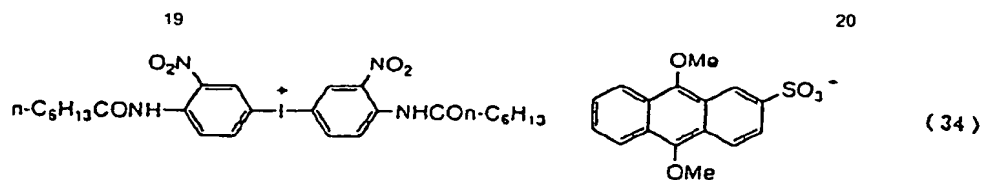
【 0 0 4 1 】

【 化 1 3 】

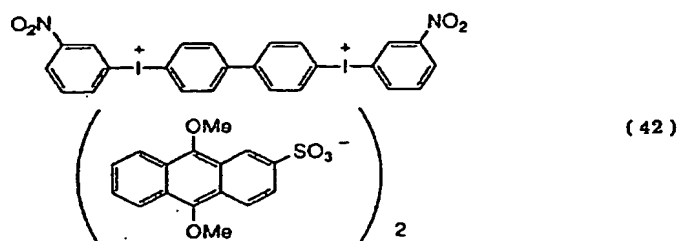
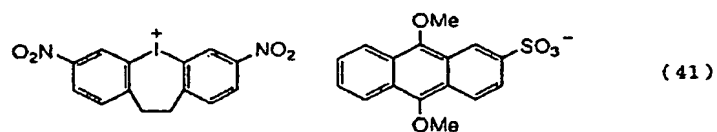
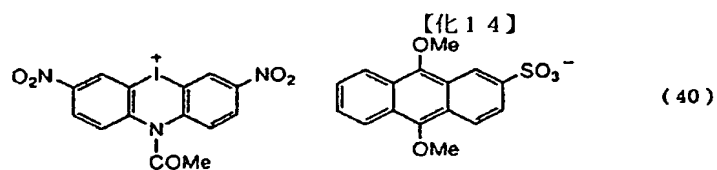
30

40

50



【0042】



【0043】なお、これらの化合物は、例えば、F. M. Beringerら、J. Am. Chem. Soc.、75巻、2705 (1953)、同、J. Am. Chem. Soc.、82巻、725 (1960)、

同、J. Org. Chem.、30巻、1141 (1965)、同、J. Am. Chem. Soc.、81巻、342 (1959)等に記載の方法により合成することができる。

【0044】これらの化合物は、感光層の全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～25重量%、より好ましくは0.5～15重量%の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が0.01重量%未満の場合は、画像が得られない。また添加量が50重量%を超える場合は、印刷時非画像部に汚れを発生する。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ

て使用してもよい。

【0045】〔(B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物〕本発明において使用されるアルカリ可溶性基を有する高分子化合物(以下、適宜、アルカリ可溶性高分子化合物と称する)とは、アルカリ可溶性基を分子内に含む樹脂を指し、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン類、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ヒドロキシスチレン-無水マレイン酸共重合体、アルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体またはウレタン型重合体であって、アクリル酸等の酸性基を有する構成単位を1モル%以上反応させた高分子化合物、などが挙げられる。ここで、アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、イミド基などが挙げられる。保存時の安定性の点から好ましくはポリヒドロキシスチレン樹脂あるいはアルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体またはウレタン系共重合体である。

【0046】本発明において使用されるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂である。好ましいノボラック樹脂としては、例えばフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、p-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、o-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、オクチルフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-またはm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂などが挙げられる。これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が800～200,000で数平均分子量が400～60,000のものが好ましい。

【0047】本発明において使用されるレゾール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた樹脂である。好ましいレゾール樹脂としては、例えばフェノールとホルムアルデヒドから得られるレゾー

ール樹脂、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂、4, 4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂等が挙げられる。これらのレゾール樹脂は、重量平均分子量が500～100,000で数平均分子量が200～50,000のものが好ましい。

【0048】本発明において使用されるヒドロキシスチレン系ポリマーの例としては、ポリ-p-ヒドロキシスチレン、ポリ-m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、p-ヒドロキシスチレン-無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。このようなヒドロキシスチレン系ポリマーを用いる場合には重量平均分子量が2,000～500,000、好ましくは4,000～300,000のものが好ましい。

【0049】アルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体の例としては、メタクリル酸-アリルメタクリレート共重合体、メタクリル酸-ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリルアミド)、ポリ(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート)、ポリ(2, 4-ジヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート)、等が挙げられる。これらのアクリル系樹脂は、カルボキシル基やヒドロキシフェニル基等の様な酸性基を分子内に有する構成単位であり、例えば、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシスチレン、またヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド等を全構成単位の1モル%以上反応させた樹脂であって、重量平均分子量が2,000～500,000、好ましくは4,000～300,000のものが好ましい。

【0050】アルカリ可溶性基を有するウレタン型重合体の例としては、ジフェニルメタンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート、テトラエチレングリコール、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を反応させて得られる樹脂、などが挙げられる。このウレタン型重合体も、カルボキシル基やヒドロキシフェニル基等の如き酸性基を分子内に有する構成単位を1モル%以上反応させた樹脂であることが好ましい。

【0051】本発明で使用されるアルカリ可溶性高分子化合物は単独で用いても混合して用いてもよい。これらアルカリ可溶性高分子化合物の添加量は、感光層の全固形分に対し20～95重量%、好ましくは40～90重量%の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を超える場合は、画像形成されない。

【0052】〔(C) 酸により架橋する架橋剤〕本発明において好適に用いられる酸により架橋する架橋剤は、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基またはビニルエーテル基を有し、こ

これらの基がベンゼン環に結合している化合物である。具体的には、メチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。さらに、「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社(株))に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。具体的には、レゾール樹脂を挙げることができる。

【0053】しかしながら、一般には、これらのメチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等は熱に対して不安定であり、画像記録材料を作製したあとの保存時の安定性があまり良くない。これに対し、分子内にベンゼン環に連結する2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基酸発生剤0有し、かつ置換基を有していてもよいベンゼン環を3~5個含み、さらに分子量が1,200以下であるフェノール誘導体は、保存時の安定性も良好であり、本発明において最も好適に用いられる。このフェノール誘導体が有するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

【0054】これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0055】

【化15】

10

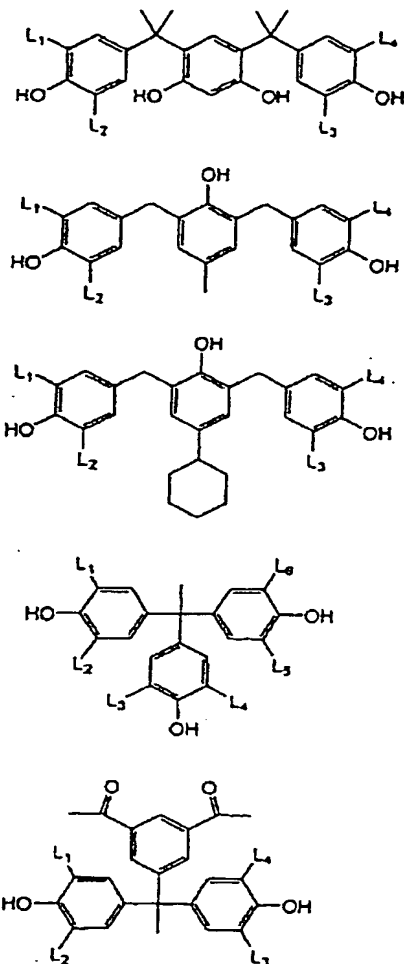
20

30

【0056】

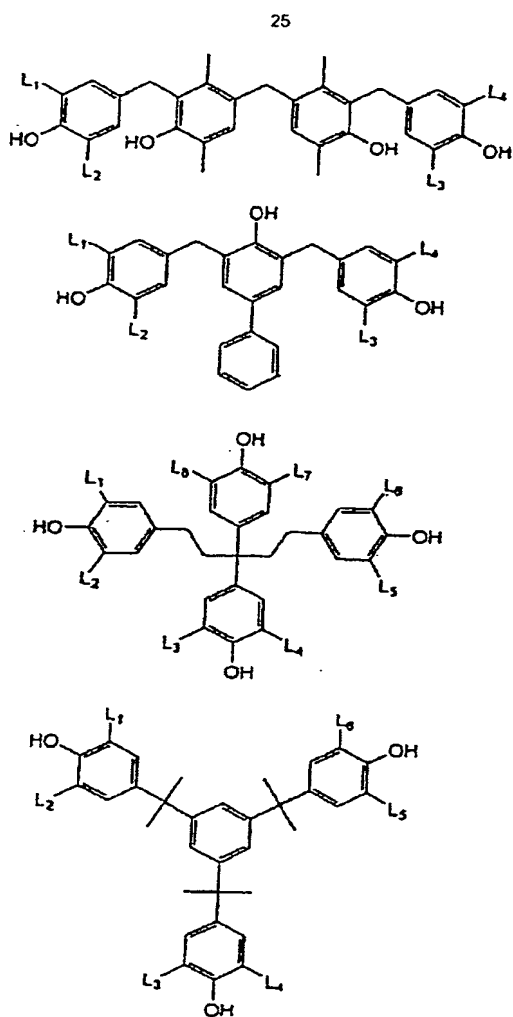
【化16】

24

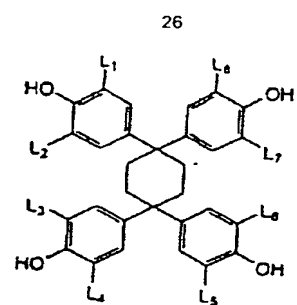


(14)

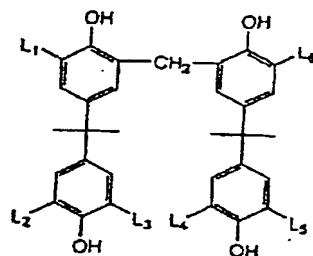
特開平 1 1 - 8 4 6 5 4



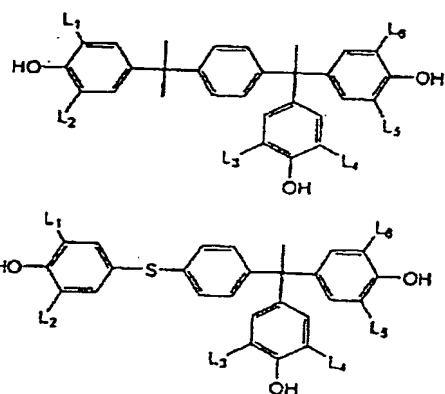
【0057】
【化17】



10



20



【0058】

30

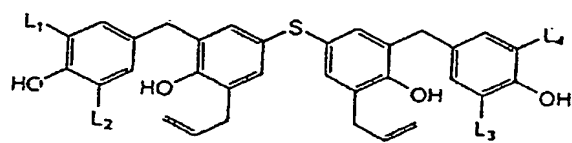
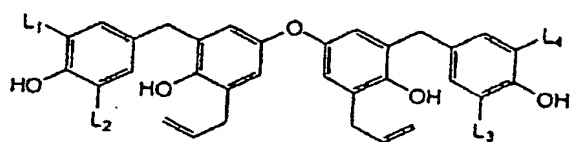
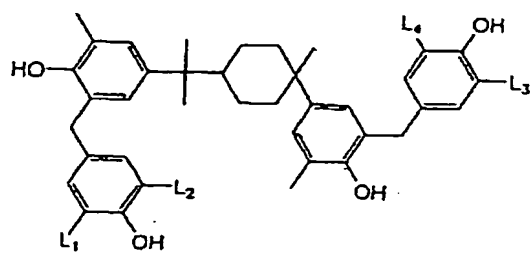
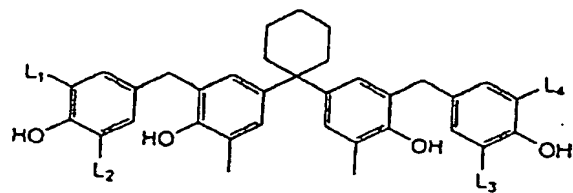
【化18】

40

50

27

28



【0059】

【化19】

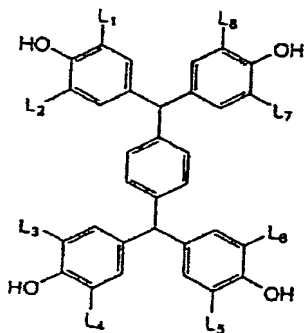
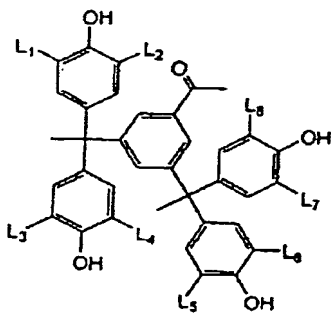
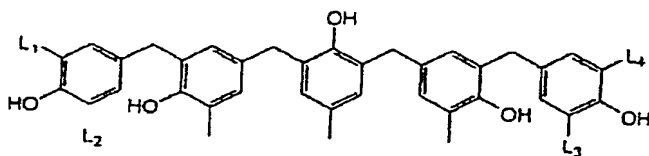
30

40

50

29

30



【0060】式中、 $L_1 \sim L_8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又は、エトキシメチル基を示す。ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L_1 \sim L_8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平 6-282067号、特開平 7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0061】アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許 EP 632003A1号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0062】本発明において、酸により架橋する架橋剤は感光層の全固形分中、5～70重量%、好ましくは10～65重量%の添加量で用いられる。酸により架橋する架橋剤の添加量が5重量%未満であると画像記録した際の画像部の膜強度が悪化し、また、70重量%を越え

ると保存時の安定性の点で好ましくない。これらの酸により架橋する架橋剤は単独で使用しても良く、また2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0063】〔(D) 赤外線吸収剤〕本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長 760nm から 1200nm の赤外線を有効に吸収する染料または顔料である。好ましくは、波長 760nm から 1200nm に吸収極大を有する染料または顔料である。染料としては、市販の染料および文献〔例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）〕に記載されている如き公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノ染料、アントラキノ染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体などの染料が挙げられる。

【0064】好ましい染料としては例えば特開昭 58-125246号、特開昭 59-84356号、特開昭 59-202829号、特開昭 60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭 58-173696号、特開昭 58-181690号、特開昭 58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭 58-112793号、特開昭 58-224793号、特開昭

59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434、875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0065】また、米国特許第5、156、938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3、881、924号記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4、327、169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4、283、475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0066】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4、756、993号明細書中に式（I）、

（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0067】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0068】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処

理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0069】顔料の粒径は0.01 μm ～10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05 μm ～1 μm の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μm 未満では分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μm を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0070】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0071】これらの染料もしくは顔料は、感光層の全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは1.0～10重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生し易くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0072】【その他の成分】本発明のネガ型画像記録材料の感光層には、前記（A）～（D）の4つの成分が必須であるが、必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、エチルバイオレット、ローダミンB（C1145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）など、あるいは特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。

【0073】これらの染料は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。尚、添加量は、感光層の全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0074】また、本発明における感光層中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0075】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光層中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0076】更に本発明の感光層中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0077】本発明における感光層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、感光層の固形分中0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0078】本発明の感光層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、支持体上に塗設する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷用版材についていえば

一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0079】〔支持体〕本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0080】本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0081】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う

方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0082】この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が 1 ~ 8 0 重量%溶液、液温は 5 ~ 7 0 °C、電流密度 5 ~ 6 0 A / d m²、電圧 1 ~ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。

【0083】陽極酸化皮膜の量は 1. 0 g / m² より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付く易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第 2, 7 1 4, 0 6 6 号、同第 3, 1 8 1, 4 6 1 号、第 3, 2 8 0, 7 3 4 号および第 3, 9 0 2, 7 3 4 号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭 3 6 - 2 2 0 6 3 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第 3, 2 7 6, 8 6 8 号、同第 4, 1 5 3, 4 6 1 号、同第 4, 6 8 9, 2 7 2 号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0084】本発明のネガ型画像記録材料は、必要に応じて支持体上に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。有機下塗層の

被覆量は、2 ~ 2 0 0 m g / m² が適当である。

【0085】以上のようにして、本発明の画像記録材料を用いた平版印刷用版材を作製することができる。この平版印刷用版材は、波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。本発明においては、レーザ照射後すぐに現像処理を行っても良いが、レーザ照射工程と現像工程の間に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、8 0 °C ~ 1 5 0 °C の範囲内で 1 0 秒 ~ 5 分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

【0086】必要に応じて加熱処理を行った後、本発明の画像記録材料はアルカリ性水溶液にて現像される。本発明の画像記録材料の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ剤水溶液が使用できる。この現像液および補充液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第 3 リン酸ナトリウム、第 3 リン酸カリウム、第 3 リン酸アンモニウム、第 2 リン酸ナトリウム、第 2 リン酸カリウム、第 2 リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0087】これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 S i O₂ とアルカリ金属酸化物 M₂ O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭 5 4 - 6 2 0 0 4 号公報、特公昭 5 7 - 7 4 2 7 号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0088】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷用版材を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部

の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂

10 化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0089】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。

20 また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0090】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスクイージ、あるいは、スクイージーローラーで、その塗

40 布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0091】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8 g/m² (乾燥重量)が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水

洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0092】この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0093】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【合成例1】化合物(7)の合成

ヨウ素9gを硫酸80ミリリットルに懸濁させ、そこへヨウ素酸カリウム23gを加え、0℃で1時間攪拌した。次にニトロベンゼン43gを1時間かけて徐々に滴下し、さらに40℃で50時間加熱攪拌した。これを氷水500ミリリットルに投入し、析出物をろ別し、十分に水洗した。析出物を乾燥することなくジメチルスルホキシド200ミリリットルに溶解し、ここへp-トルエンスルホン酸ナトリウム67gの水溶液75ミリリットルを加え、1時間攪拌した。これを水1リットルに投入し、析出物をろ別、酢酸エチルで十分に洗浄したのち減圧下で乾燥することにより、化合物(7)の白色粉末24gを得た。

【0094】【合成例2】9、10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウムの合成

アントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム・一水和物59g、粉末亜鉛18g、およびエタノール30ミリリットルを20%水酸化ナトリウム水溶液600ミリリットルに加えた。この混合物に、攪拌下、ジメチル硫酸250ミリリットルを室温で2時間かけて徐々に加え、さらに室温下で8時間攪拌した。析出物をろ別し、純水100ミリリットルより再結晶することにより、9、10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウムの黄色粉末29gを得た。

【0095】【合成例3】化合物(28)の合成

合成例1で得られた化合物(7)5gをジメチルスルホキシド100ミリリットルと水50ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ここへ合成例2で得られた9、10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウム3.5gを投入し、1時間攪拌した。これを水1リットルに投入し、析出物をろ別、酢酸エチルで十分に洗浄したのち減圧下で乾燥することにより、化合物(28)の黄色粉末4.5gを得た。

【0096】なお、本実施例で用いたその他のニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩についても、同様の方法、あるいは、F. M. Bringer等のJ. Am. Chem. Soc. 75巻. 2705 (1953)、同. J. Am. Chem. Soc. 81巻. 342 (1959)、同. J. Am. Chem. Soc. 82巻. 725 (1960)、同. J. Org. Che

m. 30巻, 1141 (1965) に記載の方法により合成することができる。

【0097】 [実施例1~20] 厚さ0.30mmのアルミニウム板 (材質1050) をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストーン水懸濁液を用いて表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、更に2% HNO_3 に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m^2 であった。次にこの板を7% H_2SO_4 を電解液として電流密度15 A/dm^2 で 3 g/m^2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 10 mg/m^2 であった。

処方

(A) ニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩	0.2 g
(B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物	1.5 g
(C) 酸により架橋する架橋剤	0.7 g
(D) 赤外線吸収剤 NK-3508 (商品名)	0.15 g
(日本感光色素研究所 (株) 製)	

添加剤

ビクトリアピュアブルー BO (C.I.44040)	0.05 g
フッ素系界面活性剤 メガファックF-177 (商品名)	0.06 g
(大日本インキ化学工業 (株) 製)	

溶剤

メチルエチルケトン	15 g
1-メトキシ-2-プロパノール	5 g
メチルアルコール	7 g

【0101】

【表1】

プレート No	(B) バインダー	(C) 架橋剤	(A) 酸発生剤
P-1	B-1	HM	1
P-2	B-1	HM	5
P-3	B-1	HM	7
P-4	B-3	HM	7
P-5	B-1	HM	11
P-6	B-1	HM	12
P-7	B-1	HM	15
P-8	B-1	HM	24
P-9	B-3	HM	24
P-10	B-1	HM	26
P-11	B-1	HM	28
P-12	B-1	MM	28
P-13	B-2	HM	28
P-14	B-3	HM	28
P-15	B-1	HM	31
P-16	B-1	HM	33
P-17	B-1	HM	34
P-18	B-1	HM	35
P-19	B-1	HM	39
P-20	B-1	HM	42
P-21	B-1	HM	43
P-22	B-1	HM	44
P-23	B-1	MM	44
P-24	B-2	HM	44
P-25	B-3	HM	44
P-26	B-1	HM	45

【0098】 (下塗り液)

β -アラニン	0.1 g
フェニルホスホン酸	0.05 g
メタノール	40 g
純水	60 g

【0099】 次に、下記の処方において、(A) ニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩 (酸発生剤)、(B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物、(C) 酸により架橋する架橋剤の種類を変えて、感光層溶液を調整した。この溶液をそれぞれ、上記の下塗り液のアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してP-1からP-20の版材を得た。表1に各プレートに使用した化合物を示す。乾燥後の重量は 1.7 g/m^2 であった。

【0100】

30 【0102】 (B) アルカリ可溶性基を有する高分子化合物としては、下記の (B-1) から (B-3) までのいずれかの高分子化合物を用いた。

(B-1) ポリ-p-ヒドロキシスチレン

重量平均分子量8000

(B-2) メタクリル酸-アリルメタクリレート (2:8) 共重合体

重量平均分子量60000

(B-3) フェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂

40 重量平均分子量10000

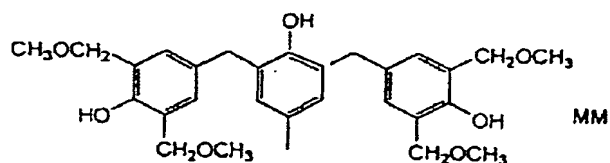
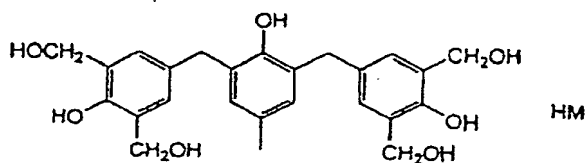
【0103】 (C) 酸により架橋する架橋剤としては、下記のいずれかの架橋剤を用いた。

【0104】

【化20】

41

42

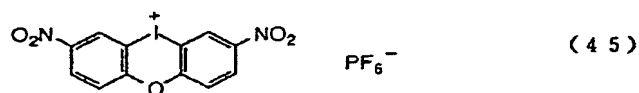
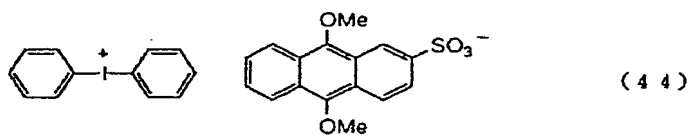
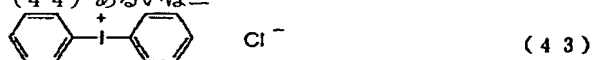


【0105】【比較例21～26】前記の処方の感光層において、(A)ニトロ基を有するヨードニウムのスルホン酸塩に替えて、下記式で表されるニトロ基を有しないヨードニウムの無機塩(43)、ニトロ基を有しないヨードニウムの芳香族スルホン酸塩(44)あるいは二

トロ基を有しているヨードニウムの無機塩(45)を用いて、プレートP-21からP-26を作製した。

【0106】

【化21】



【0107】得られたネガ型平版印刷用版材を、波長1064nmの赤外線を発する固体レーザーのYAGレーザー(出力500mW)で露光した。露光後、120℃で30秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。その際、画像

形成した版面上の最低露光エネルギーを感度とし、作製直後及び50℃3日間保存後の感度を測定した。測定結果を表2に示す。最低露光エネルギーが小さいほど感度が高いことを表す。

【0108】

【表2】

実施例 No	プレート No	作成直後の感度[mJ/cm ²]	50℃3日間保存後の感度[mJ/cm ²]
実施例	1 P-1	250	250
	2 P-2	240	245
	3 P-3	215	215
	4 P-4	220	235
	5 P-5	250	255
	6 P-6	220	220
	7 P-7	250	250
	8 P-8	210	210
	9 P-9	220	235
	10 P-10	215	220
	11 P-11	170	170
	12 P-12	190	195
	13 P-13	180	185
	14 P-14	180	205
	15 P-15	190	190
	16 P-16	205	205
	17 P-17	175	175
	18 P-18	200	205
	19 P-19	190	190
	20 P-20	220	225
比較例	21 P-21	流れ	流れ
	22 P-22	270	270
	23 P-23	285	285
	24 P-24	270	275
	25 P-25	265	280
	26 P-26	流れ	流れ

【0109】実施例1～20及び比較例21～26より、本発明のネガ型画像記録材料を用いた平版印刷用版材は、高感度であり保存時の安定性に優れていることがわかる。一方、酸発生剤として、ヨードニウムの芳香族スルホン酸塩であっても、ニトロ基を有しないヨードニウムを用いたネガ型画像記録材料の場合は、感度が劣ることが分かる（比較例22～25）。また、ニトロ基の有無にかかわらず、ヨードニウムの無機塩を用いたネガ型画像記録材料の場合は、現像時に総てが溶解するいわゆる「流れ」を起こし、版が得られないことが分かる（比較例21、26）。

【0110】実施例27～46及び比較例47～5

2) 前記のネガ型平版印刷用版材（P-1からP-26）を、波長840nmの赤外線を発する半導体レーザー（出力500mW）で露光した。露光後、120℃で1分間加熱処理した後、富士写真フイルム（株）製現像液、DP-4（1：8）、リンス液FR-3（1：7）を仕込んだ自動現像機を通して処理した。各版材の作製直後及び50℃3日間保存後の感度を測定した結果を表3に示す。最低露光エネルギーが小さいほど感度が高いことを表す。

【0111】

【表3】

実施例 No	プレート No	作成直後の感度[mJ/cm ²]	50℃3日間保存後の感度[mJ/cm ²]
実施例	27 P-1	240	240
	28 P-2	245	245
	29 P-3	210	210
	30 P-4	210	230
	31 P-5	220	225
	32 P-6	205	210
	33 P-7	245	245
	34 P-8	195	195
	35 P-9	200	225
	36 P-10	240	240
	37 P-11	150	150
	38 P-12	180	180
	39 P-13	180	160
	40 P-14	165	180
	41 P-15	190	190
	42 P-16	170	175
	43 P-17	170	170
	44 P-18	185	185
	45 P-19	165	170
	46 P-20	235	240
比較例	47 P-21	流れ	流れ
	48 P-22	260	265
	49 P-23	270	270
	50 P-24	265	270
	51 P-25	270	285
	52 P-26	流れ	流れ

【0112】実施例27～46及び比較例47～52より、露光波長を1064nmから840nmに変えても、本発明のネガ型画像記録材料を用いた平版印刷用版材は、高感度であり保存時の安定性に優れていることがわかる。一方、酸発生剤として、ヨードニウムの芳香族スルホン酸塩であっても、ニトロ基を有しないヨードニウムを用いたネガ型画像記録材料の場合は、感度が劣ることが分かる（比較例48～51）。また、ニトロ基の有無にかかわらず、ヨードニウムの無機塩を用いたネガ

型画像記録材料の場合は、現像時に総てが溶解するいわゆる「流れ」を起こし、版が得られないことが分かる（比較例47、52）。

【0113】

【発明の効果】本発明のネガ型平版印刷用版材は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに、感度が高く、保存時の安定性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号
G 0 3 F 7/004	5 0 5
7/023	5 1 1

F I		
G 0 3 F 7/004		5 0 5
7/023		5 1 1